

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND AUTOMOTIVE RELAY BOX

Patent number: JP6184398
Publication date: 1994-07-05
Inventor: KUBO KAZUYOSHI; others: 01
Applicant: SUMITOMO WIRING SYST LTD
Classification:
- international: C08L51/08; C08K5/09; C08L77/00
- european:
Application number: JP19920337013 19921217
Priority number(s):

Abstract of JP6184398

PURPOSE: To obtain the subject composition suited for use as an automotive relay box by mixing a modified poly(phenylene ether) with a polyamide, a specific block copolymer, polypropylene, a modified ethylene/alpha-olefin copolymer, and a metal montanate.
CONSTITUTION: This resin composition comprises: a mixture of 20-70wt. % poly(phenylene ether) (A) modified with an ethylenic carboxylic acid and 30-80wt. % polyamide blend (B) consisting of 100 pts.wt. nylon 66 and 10-100 pts.wt. nylon 6; a hydrogenated block copolymer elastomer of the A-B-A type (wherein A is a block derived from a vinylaromatic compound and B is a block derived from a conjugated diene) in an amount of 2-40 pts.wt. per 100 pts.wt. the component (A); polypropylene or an analogue thereof in an amount of 2-60 pts.wt. per 100 pts.wt. the component (A); an ethylene/alpha-olefin copolymer modified with an unsaturated acid (anhydride) in an amount of 2-40 pts.wt. per 100 pts.wt. the component (B); and a metal montanate in an amount of 0.1-3 pts.wt. per 100 pts.wt. the sum of the components (A) and (B).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

401

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184398

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 51/08	LLT	7142-4J		
	LLS	7142-4J		
C 0 8 K 5/09	KKV	7242-4J		
C 0 8 L 77/00	LQV	9286-4J		
// (C 0 8 L 51/08				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-337013

(22)出願日 平成4年(1992)12月17日

(71)出願人 000183408

住友電装株式会社

三重県四日市市西末広町1番14号

(72)発明者 久保 和喜

三重県四日市市西末広町1番14号 住友電装株式会社内

(72)発明者 千島 正光

三重県四日市市西末広町1番14号 住友電装株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物および自動車用リレーボックス

(57)【要約】

【目的】 自動車用リレーボックスの材料として好適な成形性と離型性、軽量性、機械的強度、耐熱性、再使用性を満足させる樹脂組成物および自動車用リレーボックスを提供する。

【構成】 特定割合の、(A)変性されたポリフェニレンエーテル、(B)6,6-ナイロンおよび6-ナイロンよりなるポリアミド、(C)A-B-A型ブロック共重合体(Aはビニル芳香族化合物の重合体ブロック、Bは共役ジエン化合物の重合体ブロックを表す)、(D)ポリプロピレン類、(E)変性されたエチレン- α -オレフィン共重合体、および(F)モンタン酸金属塩を含んでなる熱可塑性樹脂組成物、および該組成物から構成される自動車用リレーボックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)aエチレン性二重結合とb)カルボキシル基または酸無水物基を同時に有する不飽和カルボン酸類で変性されたポリフェニレンエーテル20～70重量%、および

(B)6,6-ナイロン100重量部に対して6-ナイロンを10～100重量部配合したポリアミド30～80重量%よりなる混合物に、

(C)変性されたポリフェニレンエーテル(A)100重量部に対して、2～40重量部の水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体(式中、Aはビニル芳香族化合物の重合体ブロックを、Bは共役ジエン化合物の重合体ブロックを表す)、

(D)変性されたポリフェニレンエーテル(A)100重量部に対して、2～60重量部のポリプロピレン類、

(E)ポリアミド(B)100重量部に対して、2～40重量部の不飽和酸無水物および/または不飽和酸で変性されたエチレン- α -オレフィン共重合体、および

(F)変性されたポリフェニレンエーテル(A)とポリアミド(B)の合計100重量部に対して、0.1～3重量部のモンタン酸金属塩を含んでなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミドが連続相を形成し、変性ポリフェニレンエーテルが分散相を形成し、且つ水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体とポリプロピレン類とが何れもポリフェニレンエーテル中に分散していることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1に記載の組成物により構成されることを特徴とする自動車用リレーボックス。

【請求項4】 ポリアミドが連続相を形成し、変性ポリフェニレンエーテルが分散相を形成し、且つ水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体とポリプロピレン類とが何れもポリフェニレンエーテル中に分散していることを特徴とする請求項3に記載の自動車用リレーボックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車用リレーボックスに好適な熱可塑性樹脂組成物および自動車用リレーボックスに関する。

【従来の技術】近年の自動車はエレクトロニクス化が進んでおり電装部品が多く使用されている。これらの電装部品は、軽量化、工程の簡略化の目的でプラスチック材料が数多く使用されている。なかでも、リレーボックス用材料としては、耐熱性、耐溶剤性、機械的強度が要求され、また、複雑な形状を寸法精度良く成形するための流動性と寸法安定性も必要とされる。これらの要求を満足する材料として、6,6-ナイロンが広く使用されている。6,6-ナイロンは結晶性のエンジニアリングプラスチックで、流動性、耐熱性、耐溶剤性に優れた材料であるが、吸水により物性低下や寸法変化が生じる欠点

がある。また、冬期に凍結防止剤として散布する塩化カルシウムにより、クラックが発生するという欠点もあり、さらに低温状態では衝撃に弱く容易に破損してしまう。

【0002】6,6-ナイロンの上記欠点を改良するためにポリフェニレンエーテルを配合することが知られている(特公昭59-41663号公報)。しかしながら、6,6-ナイロンとポリフェニレンエーテルからなる材料を自動車用リレーボックスに使用した場合には、吸水による物性低下や寸法変化は改良されるものの、成形性が低下し複雑な形状のリレーボックスに対しては、流動性、離型性が充分ではなく、ウェルド強度が低い欠点を有している。さらに、低温衝撃性および近年の自動車に要求される再使用性の面でも6,6-ナイロンとポリフェニレンエーテルとの樹脂組成物では不十分である。自動車用リレーボックスに要求される諸特性、即ち、耐熱性、耐溶剤性、機械的強度、ウェルド強度、成形性(特に流動性と離型性)、再使用性、低温衝撃性を満足し、且つ軽量な材料が強く要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決し、上記特性を満足する材料および自動車用リレーボックスを提供することを課題とする。

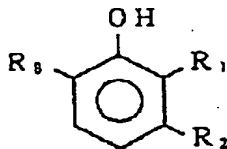
【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した。その結果変性されたポリフェニレンエーテルと6,6-ナイロン、6-ナイロン、水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体、ポリプロピレン、変性されたエチレン- α -オレフィン系共重合体、およびモンタン酸金属塩からなる熱可塑性樹脂組成物が、自動車用リレーボックスの材料として上記諸特性を満足することを見出したことに基づいて本発明を完成した。すなわち、本発明は、(A)aエチレン性二重結合とb)カルボキシル基または酸無水物基を同時に有する不飽和カルボン酸類で変性されたポリフェニレンエーテル20～70重量%、および(B)6,6-ナイロン100重量部に対して6-ナイロンを10～100重量部配合したポリアミド30～80重量%よりなる混合物に、(C)変性されたポリフェニレンエーテル(A)100重量部に対して、2～40重量部の水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体(式中、Aはビニル芳香族化合物の重合体ブロックを、Bは共役ジエン化合物の重合体ブロックを表す)、(D)変性されたポリフェニレンエーテル(A)100重量部に対して、2～60重量部のポリプロピレン類、(E)ポリアミド(B)100重量部に対して、2～40重量部の不飽和酸無水物および/または不飽和酸で変性されたエチレン- α -オレフィン共重合体、および(F)変性されたポリフェニレンエーテル(A)とポリアミド(B)の合計100重量部に対して、0.1～3重量部のモンタン酸金属塩を含んでなる熱可塑性樹脂組成物である。

脂組成物、およびその組成物より構成される自動車用リレーボックスを要旨とする。以下本発明を詳細に説明する。

【0005】本発明の樹脂組成物において用いられるポリフェニレンエーテルとは、一般式(I)

【化1】



(I)

(式中、R₁は炭素数1~3の低級アルキル基、R₂およびR₃は独立に水素原子または炭素数1~3の低級アルキル基である。)で表される単環式フェノールの1種以上を重縮合して得られるポリフェニレンエーテルである。「ポリフェニレンエーテル」には上記のポリフェニレンエーテルにビニル芳香族化合物をグラフト重合して得られる、幹にポリフェニレンエーテルを有するグラフト共重合体も包含する。またポリフェニレンエーテルは、単独重合体であっても共重合体であってもよい。

【0006】前記一般式(I)で示される単環式フェノールとしては、例えば、2,6-ジメチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2,6-ジプロピルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-プロピルフェノール、2-エチル-6-プロピルフェノール、0-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,3-ジプロピルフェノール、2-メチル-3-エチルフェノール、2-メチル-3-プロピルフェノール、2-エチル-3-メチルフェノール、2-エチル-3-プロピルフェノール、2-プロピル-3-メチルフェノール、2-プロピル-3-エチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2,3,6-トリエチルフェノール、2,3,6-トリプロピルフェノール、2,6-ジメチル-3-エチルフェノール、2,6-ジメチル-3-プロピルフェノール等が挙げられる。そして、これらのフェノールの1種以上の重縮合により得られるポリフェニレンエーテルとしては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、2,6-ジメチルフェノール/2,3,6-トリメチルフェノール共重合体、2,6-ジメチルフェノール/2,3,6-トリエチルフェノール共重合体、2,6-ジエチルフェノール/2,3,6-トリメチルフェノール共重合体、2,6-ジプロピルフェノール/2,3,6-トリメチルフェノール共重合体、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-

フェニレン)エーテルにスチレンをグラフト重合したグラフト共重合体、2,6-トリメチルフェノール共重合体にスチレンをグラフト重合したグラフト共重合体が挙げられる。特に、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、2,6-ジメチルフェノール/2,3,6-トリメチルフェノール共重合体が本発明に用いるポリフェニレンエーテルとして好ましいものである。上記のポリフェニレンエーテルとしては、25℃のクロロホルム中での極限粘度が0.1~0.7dl/gのものが一般に用いられ、0.3~0.6dl/gのものが好ましい。ポリフェニレンエーテルの極限粘度が0.1dl/g未満であると、得られる樹脂組成物が脆くなり、また0.7dl/gを越えると、得られる樹脂組成物の流動性が悪くなる。

【0007】次にポリフェニレンエーテルの変性に用いる変性剤は、分子中に(a)エチレン性二重結合と(b)カルボキシル基または酸無水物基を同時に有する有機化合物である。一分子中にエチレン性二重結合とカルボキシル基を同時に有する有機化合物としては、例えばα,β-不飽和ジカルボン酸、α,β-不飽和モノカルボン酸がある。具体的には、α,β-不飽和ジカルボン酸としては、マレイン酸、クロロマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等が例示される。α,β-不飽和モノカルボン酸としてはアクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、アングリカ酸等が例示される。また、分子中にエチレン性二重結合と酸無水物基を同時に有する有機化合物としては、例えば上記α,β-不飽和ジカルボン酸およびα,β-不飽和モノカルボン酸の酸無水物などを挙げることができる。これらの中で、好ましいものは、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸であり、さらに好ましいものは、無水マレイン酸である。なお、前述の不飽和ジカルボン酸、不飽和モノカルボン酸、または酸無水物は単独または混合して使用することもできる。これらの変性剤は、前記のポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~3重量部の範囲で用いられる。上記の範囲を外れるとポリフェニレンエーテルとナイロンの相溶性が悪くなり、結果として得られる樹脂組成物が脆くなり好ましくない。

【0008】本発明で用いられる変性されたポリフェニレンエーテルの調製は、次のような方法によって行うが、特にこれに限定されるものではない。例えば、変性されたポリフェニレンエーテルは、前記のポリフェニレンエーテルと変性剤とをロールミル、バンバリーミキサー、押出機等を用いて150~350℃の温度で0.1~10分間熔融混練し、反応させることによって調製してもよく、また、ベンゼン、トルエン、キシレン等で例示される溶媒中でポリフェニレンエーテルと前記割合の変性剤とを50~150℃の温度で10~500分間加熱、反応させることによって調製してもよい。変性反応

を容易に進めるために、反応系にベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキサイドベンゾエート等で例示される有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等で例示されるアゾ化合物で代表されるラジカル開始剤を添加してもよい。

【0009】次に本発明で用いられるポリアミド成分(B)の一つである6,6-ナイロンは、繰返し単位構造中に-CONH-基を有するポリマーを意味し、通常、下記式：



で示されるヘキサメチレンジアミンと、下記式：



で示されるアジピン酸、または下記式：



(式中、Rはメチル、エチル、プロピル、フェニル基等を表わす。)で示されるアジピン酸エステルとの縮合によって、あるいは、前述のアジピン酸と下記式：



で示されるジイソシアネートとの縮合によって得られる。上記の6,6-ナイロンとしては、98%硫酸中、濃度0.25g/dl、温度25℃での相対粘度 η_r が2.2~3.2のものが一般に用いられ、特に η_r が2.4~3.0のものが好ましい。上記の相対粘度が2.2未満であると、得られる樹脂組成物から得られる成形品の強度が低くなり、また3.2を越えると得られる樹脂組成物の成形加工性が悪くなり好ましくない。また、もう一方の6-ナイロンはε-カプロラクタムの開環重合によって得られるもので、98%硫酸中、濃度0.25g/dl、温度25℃での相対粘度 η_r が2.2~3.2のものが一般に用いられ、特に η_r が2.3~3.0のものが好ましい。上記の相対粘度が2.2未満であると、得られる樹脂組成物から得られる成形品の強度および耐熱性が低くなる。また3.2を越えると得られる樹脂組成物の成形加工性が悪くなり、ウェルド部の外観改良効果も無く好ましくない。

【0010】(B)のポリアミド成分における6,6-ナイロンと6-ナイロンとの比率は、6,6-ナイロン100重量部に対して6-ナイロンを10~100重量部、好ましくは20~80重量部で配合する。6-ナイロンの配合量が10重量部以下だと成形加工性およびウェルド外観の改良効果がほとんど無く、また100重量部より多く配合すると樹脂組成物から得られる成形品の耐熱性が低下し、好ましくない。また変性ポリフェニレンエーテル成分(A)とポリアミド成分(B)の割合は、A:B=20~70重量%:80~30重量%、好ましくは30~60重量%:70~40重量%とする。

【0011】次に、本発明の樹脂組成物で用いられる(C)成分の水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体において、AおよびBは各々重合体ブロックを示し、中

心ブロックBは、共役ジエン化合物、通常はブタジエンまたはイソプレンの重合体からなり、水素添加する前はポリブタジエンブロックまたはポリイソプレンブロックであるが、水素添加することにより、ポリブタジエンまたはポリイソプレン中の二重結合が飽和炭化水素に転化されているブロックであり、末端ブロックAはビニル芳香族化合物の重合体ブロックを示し、好適にはポリスチレンからなるブロックである。末端ブロックAの重量平均分子量は4,000~115,000、好ましくは5,000~30,000、中心ブロックBの重量平均分子量は、20,000~450,000、好ましくは25,000~150,000である。かかる水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体は容易に市場で入手でき、例えば、シェル化学より「クレイトンG1650」、「クレイトンG1651」、「クレイトンG1657」、クラレより「セプトン2002」、「セプトン2003」、「セプトン2023」等の商品名およびグレード名で市販されている。(C)成分のブロック共重合体は変性ポリフェニレンエーテル100重量部を基準として、2~40重量部、好ましくは5~30重量部加える。2重量部以下では衝撃強度の改良が不十分で、40重量部以上では物性の低下が生じるので好ましくない。

【0012】また、本発明の樹脂組成物に用いられる(D)成分のポリプロピレン類は、プロピレン単独重合体や、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/α-オレフィン共重合体等のプロピレンの共重合体であり、MFR(230℃、2.16kg)が1~100のものが好ましい。ポリプロピレン類は変性ポリフェニレンエーテルを基準として、その100重量部に対し2~60重量部、好ましくは10~50重量部加える。2重量部以下では軽量化の改良効果がなく、60重量部以上になると物性の低下が生じるので好ましくない。

【0013】さらに、本発明の樹脂組成物で用いられる(E)成分である不飽和酸無水物および/または不飽和酸で変性されたエチレン-α-オレフィン共重合体とは、エチレン-α-オレフィン共重合体に不飽和酸および/または不飽和酸無水物が共重合したものであり、グラフト重合した共重合体が特に好ましい。ここで使用されるα-オレフィンは、炭素数3~20個を有する不飽和炭化水素化合物であり、具体例としてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられるが、特に好ましいのはプロピレンである。エチレンとα-オレフィンとの比は重量で90:10~10:90が好ましい。共重合体の分子量は20,000~300,000が好ましい。また、不飽和酸無水物および不飽和酸としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、クロロ無水マレイン酸、無水シトラコン酸、フタニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等およびこれらの酸があり、特に好ましいものは、無水マレイン酸

およびマレイン酸である。これらの不飽和酸無水物または酸は、1種または2種以上で使用される。

【0014】エチレン- α -オレフィン系共重合体と不飽和酸無水物または不飽和酸との反応は、例えば過酸化物の存在下に、エチレン- α -オレフィン系共重合体と不飽和酸無水物または不飽和酸を混合し、押出機、ミキサー等で100~250℃で1~10分混練することによって行うが、この場合、不飽和酸無水物または不飽和酸の量は、エチレン- α -オレフィン系共重合体に対して0.1~5重量%が好ましい。このように変性したエチレン- α -オレフィン系重合体は容易に市場で入手でき、例えば、エクソン化学より「エクセロールVA1803」、三井石油化学より「タフマーMP-0610」等の商品名およびグレード名で市販されている。本発明の組成物において変性されたエチレン- α -オレフィン共重合体は、ポリアミド100重量部を基準として、2~40重量部、好ましくは5~30重量部加える。添加量が2重量部以下では衝撃強度の改良が不十分で、40重量部以上では機械的強度と耐熱性の低下が生じるので好ましくない。

【0015】さらに、本発明の樹脂組成物で用いられる(F)成分であるモンタン酸の金属塩としてはモンタン酸ナトリウム、モンタン酸カリウム、モンタン酸リチウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸亜鉛、モンタン酸バリウム、モンタン酸アルミニウム等がある。なかでも効果および工業的入手のしやすさから、モンタン酸ナトリウムが好ましい。モンタン酸金属塩は、変性されたポリフェニレンエーテル(A)とポリアミド(B)の合計100重量部を基準として、0.1~3重量部、好ましくは0.2~1重量部加える。0.1重量部以下では離型性の改良効果がなく、3重量部以上になると物性の低下が生じるので好ましくない。

【0016】本発明の樹脂組成物には、所望に応じて、他の樹脂、難燃剤、難燃助剤、安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤などの各種添加剤、顔料、充填剤、その他の成分が適宜配合され得る。

【0017】他の樹脂の例としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。各構成成分から本発明の樹脂組成物を得るためには、熔融混合するのが一般的である。その際の熔融混合の温度は、230~370℃、好ましくは250~320℃である。熔融混合方法は押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等を用いて行う。

【0018】本発明の樹脂組成物から自動車用リレーボックスを製造するには、射出成形機を用いる方法が一般的である。本発明の樹脂組成物をベレット化し、射出成形機を使用して、シリンダ温度250~320℃、金型温度40~120℃、成形圧500~2,000kg/cm²の条件で射出成形することにより、自動車用リレーボッ

クスを製造する。図1に本発明の自動車用リレーボックスの実施態様を示す。

【0019】以上のようにして製造した本発明の樹脂組成物および自動車用リレーボックスは、特定の分散構造をとる。即ち、ポリアミドが連続相を形成し、ポリフェニレンエーテルが分散相を形成し、且つ水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体とポリプロピレン類とがいずれもポリフェニレンエーテル中に分散する。ポリフェニレンエーテル中に分散する水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体とポリプロピレン類の分散形態は、ポリプロピレン類が水素添加A-B-A型ブロック共重合体の中に分散する。また、変性エチレン- α -オレフィン共重合体は、ポリアミド中に分散する。

【0020】

【実施例】次に、本発明を更に具体的に説明するために、変性ポリフェニレンエーテルの調製例を参考例として示すとともに、本発明の樹脂組成物の調製、リレーボックスの製造、および性能を実施例によって示す。本発明がこれら実施例によって限定されるものではないことは勿論である。

【0021】参考例1

25℃におけるクロロホルム中で測定された極限粘度が0.45(dl/g)の2,6-ジメチルフェノール重合体2.31kgに、水素添加A-B-A型ブロック共重合弾性体(クレイトンG1651、シェル化学製)450g、ポリプロピレン(チッソポリプロK-1014、チッソ製)690gおよび無水マレイン酸24gを添加し、ヘンシェルミキサーにより混合した後、二軸押出機で280~320℃の温度で熔融混練し、ベレット化して、無水マレイン酸で変性されたポリフェニレンエーテルを含む混合物を得た。

【0022】比較参考例1

参考例1で使用した2,6-ジメチルフェノール重合体1.50kgにクレイトンG1651 450g、チッソポリプロK-1014 1.50kgおよび無水マレイン酸24gを添加し、ヘンシェルミキサーにより混合した後、二軸押出機で280~320℃の温度で熔融混練し、ベレット化して、無水マレイン酸で変性されたポリフェニレンエーテルを含む混合物を得た。

【0023】比較参考例2

参考例1で使用した2,6-ジメチルフェノール重合体3.00kgに、クレイトンG1651 450gおよび無水マレイン酸24gを添加し、ヘンシェルミキサーにより混合した後、二軸押出機で300~320℃の温度で熔融混練し、ベレット化して、無水マレイン酸で変性されたポリフェニレンエーテルを含む混合物を得た。

【0024】実施例1~6および比較例1~5

参考例1で得られたベレット50重量部、6,6-ナイロン(アミランCM-3007-N:98%硫酸中、濃度0.25g/dl、温度25℃での相対粘度; $\eta_r=2.7$

0、東レ製)35重量部、6-ナイロン(アミランCM-1017:98%硫酸中、濃度0.25g/dl、温度25℃での相対粘度; $\eta_r = 2.65$ 、東レ製)15重量部、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体(エクセロールVA1803、エクソン化学製)10重量部および表1に示す添加剤を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを用いて、シリンダー温度280℃、金型温度80℃、成形圧1,000 kg/cm²の条件で射出成形して自動車用リレーボックスを作成した。また下記に示す条件で、物性測定用試験片を作成した。この実施例3で得られたベレットおよび物性測定用ダンベル片のモルホロジーを透過型電子顕微鏡で観察したところ、同様のモルホロジーであった。即ち、マトリックスがナイロンであり、ポリフェニレンエーテルおよびVA1803がドメインとして分散し、VA1803はナイロン中のみに存在していた。さらにクレイトンG1651とポリプロピレンは総てポリフェニレンエーテル中に分散しており、しかも、クレイトンG1651がポリプロピレンとポリフェニレンエーテルの界面に存在していた。

【0025】実施例7

参考例1で得られたベレット50重量部、6,6-ナイロン(アミランCM-3007-N、東レ製)40重量部、6-ナイロン(アミランCM-1017、東レ製)10重量部、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体(エクセロールVA1803、エクソン化学製)10重量部およびモンタン酸ナトリウム0.5重量部を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを実施例1~6と同様にして射出成形して、物性測定用の試験片および自動車用リレーボックスを作成した。また、実施例3と同様にしてベレットおよびダンベル片のモルホロジーの観察を行ったところ、実施例3と同様のモルホロジーであった。

【0026】実施例8

参考例1で得られたベレット50重量部、6,6-ナイロン(アミランCM-3007-N、東レ製)30重量部、6-ナイロン(アミランCM-1017、東レ製)20重量部、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体(エクセロールVA1803、エクソン化学製)10重量部およびモンタン酸ナトリウム0.5重量部を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを実施例1~6と同様の条件で射出成形して、物性測定用の試験片および自動車用リレーボックスを作成した。また、実施例3と同様にしてベレットおよびダンベル片のモルホロジーの観察を行ったところ、実施例3と同様のモルホロジーであった。

【0027】比較例6

参考例1で得られたベレット50重量部、6,6-ナイ

ロン(アミランCM-3007-N、東レ製)35重量部、6-ナイロン(アミランCM-1017、東レ製)15重量部およびモンタン酸ナトリウム0.5重量部を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを実施例1~6と同様の条件で射出成形して、物性測定用の試験片および自動車用リレーボックスを作成した。また、実施例3と同様にしてベレットおよびダンベル片のモルホロジーの観察を行ったところ、両者とも同様のモルホロジーで、マトリックスがナイロンであり、ポリフェニレンエーテルがドメインとして分散していた。さらにクレイトンG1651とポリプロピレンは総てポリフェニレンエーテル中に分散しており、しかもクレイトンG1651がポリプロピレンとポリフェニレンエーテルの界面に存在していた。

【0028】比較例7

比較参考例2で得られたベレット40重量部、6,6-ナイロン(アミランCM-3007-N、東レ製)35重量部、6-ナイロン(アミランCM-1017、東レ製)15重量部、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(アドマーQF305、三井石油化学工業製)10重量部、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体(エクセロールVA1803、エクソン化学製)10重量部およびモンタン酸ナトリウム0.5重量部を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを実施例1~6と同様の条件で射出成形して、物性測定用の試験片および自動車用リレーボックスを作成した。また、実施例3と同様にしてベレットおよびダンベル片のモルホロジーの観察を行ったところ、両者とも同様のモルホロジーで、マトリックスがナイロンであり、ポリフェニレンエーテルおよびVA1803がドメインとして分散し、VA1803はナイロン中のみに存在していた。クレイトンG1651はポリフェニレンエーテル中に分散していた。さらに無水マレイン酸変性ポリプロピレンは主にナイロン中に、一部がポリフェニレンエーテル中に分散していた。

【0029】比較例8

比較参考例2で得られたベレット50重量部、6,6-ナイロン(アミランCM-3007-N、東レ製)35重量部、6-ナイロン(アミランCM-1017、東レ製)15重量部、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体(エクセロールVA1803、エクソン化学製)10重量部およびモンタン酸ナトリウム0.5重量部を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを実施例1~6と同様の条件で射出成形して、物性測定用の試験片および自動車用リレーボックスを作成した。さらに実施例3と同様にしてベレットおよびダンベル片のモルホロジーの観察を行ったところ、両者とも同様のモルホロジーで、マトリックスがナイロンであり、ポリフェニレンエ

ーテルおよびVA1803がドメインとして分散し、VA1803はナイロン中のみに存在していた。クレイトンG1651はポリフェニレンエーテル中に分散していた。

【0030】比較例9

参考例1で得られたベレット50重量部、6,6-ナイロン(アミランCM-3007-N、東レ製)15重量部、6-ナイロン(アミランCM-1017、東レ製)35重量部、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体(エクセロールVA1803、エクソン化学製)10重量部およびモンタン酸ナトリウム0.5重量部を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを実施例1~6と同様の条件で射出成形して、物性測定用の試験片および自動車用リレーボックスを作成した。また、実施例3と同様にしてベレットおよびダンベル片のモルホロジーの観察を行ったところ、実施例3と同様のモルホロジーであった。

【0031】比較例10

参考例1で得られたベレット50重量部、6,6-ナイロン(アミランCM-3007-N、東レ製)47重量部、6-ナイロン(アミランCM-1017、東レ製)3重量部、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体(エクセロールVA1803、エクソン化学製)10重量部およびモンタン酸ナトリウム0.5重量部を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを実施例1~6と同様の条件で射出成形して、物性測定用の試験片を作成した。また、実施例1~6と同様にして自動車用リレーボックスの成形も試みたが、樹脂の流動性が劣り、リレーボックスを得ることができなかった。さらに、実施例3と同様にしてベレットおよびダンベル片のモルホロジーの観察を行ったところ、実施例3と同様のモルホロジーであった。

【0032】比較例11

参考例1で得られたベレット50重量部、6,6-ナイロン(アミランCM-3007-N、東レ製)35重量部、6-ナイロン(UBEナイロン1011FB、98%硫酸中、濃度0.25g/dl、25℃での相対粘度; $\eta_r=2.10$ 、宇部興産製)15重量部、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体(エクセロールVA1803、エクソン化学製)10重量部およびモンタン酸ナトリウム0.5重量部を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを実施例1~6と同様の条件で射出成形して、物性測定用の試験片および自動車用リレーボックスを作成した。また、実施例3と同様にしてベレットおよびダンベル片のモルホロジーの観察を行ったところ、実施例3と同様のモルホロジーであった。

【0033】比較例12

比較参考例1で得られたベレット50重量部、6,6-ナイロン(アミランCM-3007-N、東レ製)35重量部、6-ナイロン(アミランCM-1017、東レ製)15重量部、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体(エクセロールVA1803、エクソン化学製)10重量部およびモンタン酸ナトリウム0.5重量部を混合後、二軸押出機により240~300℃で熔融混練を行いベレット化した。このベレットを実施例1~6と同様の条件で射出成形して、物性測定用の試験片および自動車用リレーボックスを作成した。また、実施例3と同様にしてベレットおよびダンベル片のモルホロジーの観察を行ったところ、実施例3と同様のモルホロジーであった。

【0034】性能評価

以上のようにして得た試験片および自動車用リレーボックスを用い、以下の各種物性を測定した。

【0035】(1) 離型性

シリンダー温度280℃、金型温度80℃、成形圧800kg/cm²の条件で、箱型の成形品を射出成形し、成形品を突き出すときの抵抗値を測定し、離型性を評価した。結果を表1に示す。

【0036】(2) 引張降伏強さ引張破断伸び

シリンダー温度280℃、金型温度80℃、成形圧1,000kg/cm²の条件で、1/8インチ厚の引張試験用ダンベル片を射出成形し、得られた試験片の引張降伏強さ、引張破断伸びをASTM D-638の方法により測定した。結果を表1および2に示す。また上記と同じ条件で、1/8インチ厚の、ウェルド部を有するダンベル片(以下ウェルドダンベル片と記す)を射出成形し、得られたウェルドダンベル片のウェルドの深さを測定するとともに、引張降伏強さ、引張破断伸びを測定した。結果を表2に示す。

【0037】(3) IZOD衝撃強さ

(2)の引張試験用ダンベル片と同じ条件で1/8インチ厚のIZOD衝撃値測定用の試験片を射出成形し、後加工で先端部0.25RのVノッチ切削を行った。この試験片を用いてIZOD衝撃強さをASTM D-256の方法により測定した。測定は23℃および-30℃で行った。結果を表2に示す。

【0038】(4) ランス強度

シリンダー温度290℃、金型温度50℃、成形圧1,000kg/cm²の条件で図2に示したリレーボックスを射出成形した。リレーボックスの①~④のターミナル挿入口内部にあるランスに金属製端子を挿入し、引張試験を行う事によりランス強度を測定した。なお、120℃および150℃で1,000時間熱処理を行ったリレーボックスについてもランス強度を測定した。結果を表3に示す。

【0039】(5) 熱エージング試験

(2)の引張試験用ダンベル片を120℃および160

ての熱風乾燥器中に所定時間それぞれ保持した後の引張降伏強さおよび引張破断伸びを測定し、耐熱性を評価した。結果を表4に示す。

【0040】(6) 再使用性試験

シリンダー温度280℃、金型温度80℃、成形圧1,000 kg/cm²の条件で1/8インチ厚の引張試験用ダンベル片を射出成形し、これを粉砕して再び同条件で同*

*様のダンベル片を射出成形した。これを1回再生とし、以後10回までこの操作を繰り返した。各成形ごとに試験用ダンベル片の引張強さおよび破断伸びを測定して再使用性を評価した。結果を表5に示す。

【0041】

【表1】

	添加剤	添加量 (重量部)	引張降伏強さ kgf/cm ²	破断伸び %	離型抵抗 kg
実施例1	モンタン酸Na	0.1	465	100	73
実施例2	モンタン酸Na	0.2	460	100	58
実施例3	モンタン酸Na	0.5	450	90	45
実施例4	モンタン酸Na	3.0	480	75	42
実施例5	モンタン酸Ca	0.2	455	95	60
実施例6	モンタン酸Zn	0.2	445	90	64
比較例1	なし		475	100	96
比較例2	モンタン酸Na	5.0	390	45	40
比較例3	ステアリン酸Ca	0.5	455	90	47
比較例4	ホスホン酸Na	0.5	445	90	54
比較例5	ヘキストワックスE	0.2	380	100	82

【0042】

【表2】

	引張降伏強さ kgf/cm ²	引張破断伸び %	I Z O D 衝撃強さ kgf.cm/cm		ウェルド部 の深さ μm
			23℃	-30℃	
実施例3	450 (450)	90 (90)	80	60	2.0
比較例6	500 (500)	100 (100)	75	20	1.8
比較例7	440 (430)	80 (65)	45	20	2.6
比較例8	490 (490)	100 (100)	75	30	7.8
比較例9	435 (435)	95 (95)	80	60	1.8
比較例10	465 (450)	85 (50)	80	57	7.5
比較例11	445 (445)	80 (80)	75	56	2.0
比較例12	400 (400)	60 (60)	77	57	1.9
実施例7	455 (455)	90 (85)	80	60	3.7
実施例8	445 (445)	95 (95)	80	60	1.9

*引張降伏強さ及び引張破断伸びの()内の値は、ウェルドダネルの値である。

【0043】

【表3】

ランス		ランス強度[kgf]			ランス		ランス強度[kgf]		
No.		初期	120℃× 1000hr	150℃× 1000hr	No.		初期	120℃× 1000hr	150℃× 1000hr
実 施 例 3	①	8.9	12.2	11.4	比 較 例 9	①	8.3	11.1	7.2
	②	9.3	12.5	12.3		②	8.7	11.3	7.4
	③	9.0	12.2	11.6		③	8.5	10.8	7.2
	④	9.2	12.3	12.0		④	8.4	11.4	7.1
実 施 例 7	①	9.1	12.5	11.5	比 較 例 11	①	8.4	11.2	7.0
	②	9.5	12.6	12.1		②	8.8	11.4	7.2
	③	9.3	12.4	12.3		③	8.4	11.2	6.9
	④	9.6	12.8	12.2		④	8.7	11.6	7.1
実 施 例 8	①	8.8	12.0	10.9	比 較 例 12	①	7.8	10.4	6.2
	②	9.2	12.2	11.8		②	8.1	10.8	6.6
	③	8.9	11.8	10.9		③	7.9	10.3	6.3
	④	9.1	12.1	11.3		④	8.0	10.5	6.7

【0044】

【表4】

エージング時間			時間	0	50	100	200	500
実施例3	120℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	450	460	470	470	475
		引張破断伸び	%	90	90	90	85	80
	160℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	450	460	475	470	400
		引張破断伸び	%	90	80	55	20	5
比較例9	120℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	435	440	450	450	430
		引張破断伸び	%	95	95	85	80	60
	160℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	435	445	460	410	330
		引張破断伸び	%	95	55	10	5	3
比較例10	120℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	465	470	480	480	480
		引張破断伸び	%	85	85	85	80	75
	160℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	465	475	485	480	425
		引張破断伸び	%	85	80	60	25	5
比較例11	120℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	445	450	460	450	450
		引張破断伸び	%	80	80	80	60	40
	160℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	445	455	460	410	330
		引張破断伸び	%	80	60	20	5	3
比較例12	120℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	400	400	410	400	400
		引張破断伸び	%	60	60	55	50	40
	160℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	400	410	410	360	300
		引張破断伸び	%	60	40	10	5	3
実施例7	120℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	455	460	470	470	470
		引張破断伸び	%	90	90	90	85	80
	160℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	455	465	475	470	410
		引張破断伸び	%	90	80	60	20	5
実施例8	120℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	445	445	450	460	455
		引張破断伸び	%	95	95	90	85	70
	160℃	引張降伏強さ	kgf/cm ²	445	450	460	450	390
		引張破断伸び	%	95	80	40	10	5

100%再生試験

再生回数	実施例3		比較例3		比較例4	
	引張強さ kgf/cm ²	破断伸び %	引張強さ kgf/cm ²	破断伸び %	引張強さ kgf/cm ²	破断伸び %
0回再生	450	90	455	90	445	90
1回再生	450	90	450	90	440	91
2回再生	450	88	445	87	435	89
3回再生	445	94	440	84	430	86
4回再生	440	92	430	81	420	82
5回再生	435	90	420	75	410	77
6回再生	430	88	405	70	395	72
7回再生	425	85	395	66	380	65
8回再生	415	81	380	63	365	58
9回再生	410	77	350	54	330	46
10回再生	400	74	315	46	300	43

【0046】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の樹脂組成物は成形性(特に流動性と離型性)に優れるとともに、その樹脂組成物から成形した自動車用リレーボックスは耐熱性、機械的強度、ウェルド強度、耐溶剤性、再使用性についての要求を満足させる。しかも低温衝撃性に優れるので、低温でも破損することが無く安定に使用できる。さらに本発明の自動車用リレーボックスは、軽

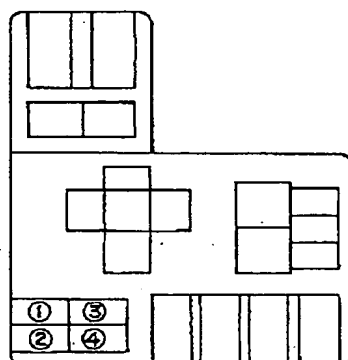
量の組成物から製造されるものであるので、従来のリレーボックスと比べて軽量であるばかりでなく、吸湿処理等の必要がないので製造工程も簡素化できる。

【図面の簡単な説明】

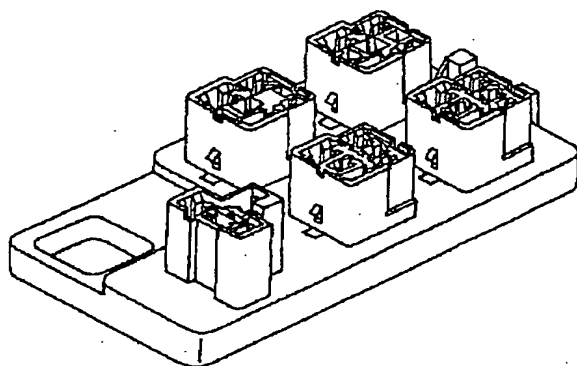
【図1】 本発明の一実施態様である自動車用リレーボックスの斜視図である。

【図2】 性能評価に用いた自動車用リレーボックスの平面図である。

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

C 0 8 L 53:02
23:10)

(C 0 8 L 77/00
23:26)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.